

530,096

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2004年4月15日 (15.04.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/031315 A1

(51)国際特許分類⁷:
15/10 // F02F 7/00, 11/00

C09K 3/10, F16J

(21)国際出願番号:
PCT/JP2003/012716

(22)国際出願日:
2003年10月3日 (03.10.2003)

(25)国際出願の言語:
日本語

(26)国際公開の言語:
日本語

(30)優先権データ:
特願2002-291906 2002年10月4日 (04.10.2002) JP
特願2002-291907 2002年10月4日 (04.10.2002) JP
特願2002-291909 2002年10月4日 (04.10.2002) JP
特願2002-291910 2002年10月4日 (04.10.2002) JP
特願2002-291912 2002年10月4日 (04.10.2002) JP
特願2002-291914 2002年10月4日 (04.10.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): NOK
株式会社 (NOK CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8585
東京都 港区 芝大門一丁目12-15 Tokyo (JP). 鐘淵化学
工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒
530-8288 大阪府 大阪市 北区 中之島 3丁目2-4 Osaka
(JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 工藤 正嗣
(KUDO,Masashi) [JP/JP]; 〒251-0042 神奈川県 藤沢
市 辻堂新町四丁目3-1 NOK株式会社内 Kanagawa
(JP). 藤本 健一 (FUJIMOTO,Kenichi) [JP/JP]; 〒
251-0042 神奈川県 藤沢市 辻堂新町四丁目3-1 NOK
株式会社内 Kanagawa (JP). 古賀 敦 (KOGA,Atsushi)
[JP/JP]; 〒251-0042 神奈川県 藤沢市 辻堂新町四丁
目3-1 NOK株式会社内 Kanagawa (JP). 小島 好文
(KOJIMA,Yoshifumi) [JP/JP]; 〒251-0042 神奈川県 藤
沢市 辻堂新町四丁目3-1 NOK株式会社内 Kanagawa
(JP). 安藤 理 (ANDO,Osamu) [JP/JP]; 〒251-0042 神
奈川県 藤沢市 辻堂新町四丁目3-1 NOK株式会社
内 Kanagawa (JP). 中川 佳樹 (NAKAGAWA,Yoshik) [JP/JP]; 〒
566-0072 大阪府 摂津市 鳥飼西 5-1-1 鐘
淵化学工業株式会社内 Osaka (JP).

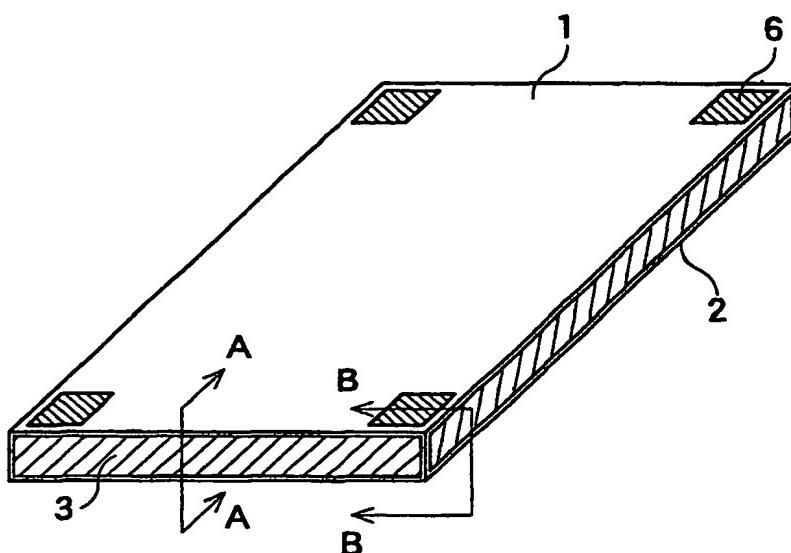
(74)代理人: 吉田 俊夫, 外 (YOSHIDA,Toshio et al.); 〒
150-0022 東京都 渋谷区 恵比寿南一丁目 21-11 ヒルサ
イド恵比寿202 吉田特許事務所 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,

(統葉有)

(54)Title: SEALING MATERIAL

(54)発明の名称: シール材料



(57)Abstract: A sealing material consisting of a cured material having a composition containing as essential components (A) acryl polymer having at least one hydrosilylation-reactive alkenyl radical, (B) a hydrosilyl radical-containing compound, and (C) a hydrosilylation catalyst. This sealing material is favorably used for sealing a cam cover, an oil pan and a fuel cell coolant in a car engine, and a wire-harness, an HDD cover gasket or a vibration-isolating HDD cover gasket, and the like in a car.

(57)要約: (A)ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少くとも1個有するアクリル系重合体、(B)ヒドロシリル基含有化合物および(C)ヒドロシリル化触媒を必須成分として含有する組成物の硬化物よりなるシール材料。このシール材料は、自動車エンジンのカムカバー用シー

WO 2004/031315 A1

ル、オイルパン用シール、燃料電池冷媒用シール、自動車用ワイヤーハーネスシール、HDDカバーガスケットまたは防振性HDDカバーガスケット等に好適に用いられる。



LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

シール材料

5 技術分野

本発明は、シール材料に関する。さらに詳しくは、自動車エンジンのカムカバー用シール、オイルパン用シール、燃料電池冷媒用シール、自動車用ワイヤーハーネスシール、HDDカバーガスケットまたは防振性HDDカバーガスケット用シール等に用いられるシール材料に関する。

10

背景技術

(1) 自動車エンジンのカムには、外からのダスト等の侵入を防止したり、内部の潤滑剤を飛散させないようにカムを保護するカムカバーが、一般にエンジンブロックの上に蓋をするような状態で取り付けられており、エンジンブロックとカムカバーとの間をシールするためのシール材料がカムカバー用シール材料として用いられている。

従来、この種の用途に用いられるカムカバー用シール材料は、デュロA硬さが60～80のアクリルゴムから構成されている。しかるに、最近の省エネルギー、軽量化などに伴ない、カムカバーが金属製から樹脂製のものに変りつつある。金属カムカバーの場合には、硬度が大き目の一般的なゴムシールでも十分なシール性能が維持できるが、樹脂製カムカバーの場合には、一般的なゴムシールではシール面圧により樹脂が変形するため、これに伴うシール漏れなどの不具合が発生するという問題がある。

また、カムカバー用シールは大型の製品なので、生産効率の面からは射出成形が好ましいが、シール材料として用いられる一般的なアクリルゴム組成物では、流動性、加硫速度などに問題があり、射出成形性に劣る

といった問題もみられる。

(2) 自動車エンジンで用いられている潤滑オイルは、エンジンの下部にあるオイルパン、すなわち油溜めにプールされているが、エンジンが回転を始めると同時にエンジン動力の一部がオイルをまわすことによつ
5 てオイルが吸い上げられ、ポンプの圧力で各部に送られる。潤滑した後は、油滴となったり、壁を伝わって再びオイルパンに落ち、循環をくり返す。

このように自動車エンジンの油溜めとして働くオイルパンの縁部とエンジンプロックとの間の部分をシールするため、シリコーンポッティング材によるシールが行われている。シリコーンポッティング材は、一般に液状であるため軟かく、またその材料がシリコーンゴムであるため、適度な耐熱性、耐寒性、耐油性などが確保されている利点はあるが、エンジン組立時にシール材を塗り、それを硬化させる工程が必要であり、さらに容易に交換できない欠点がある。
10

15 容易に交換可能なシール材料としてはゴムシールがあるが、ゴムシールは一般に硬く、シールするためにポッティング材と比べて高面圧を必要とするため、作業性に問題がみられる。

(3) 燃料電池用ガスケットでは、自動車搭載用などに向けて小型化する必要があり、燃料電池が全体として積層構造をとることから、構成部品の軽薄化の要求があり、シール部品であるガスケット材料についても軽薄化が求められている。また、セパレータ等にカーボンプレートといった脆性部品を用いているため、脆性部品の破壊の防止が必要とされており、また支持部品の軽薄化により変形が生じ易いため、ガスケット材料の低反力化が求められている。そのため、ガスケット材料は、その硬化前の状態が低粘度であって薄く均一に成形可能であり、硬化成形後には低硬度にして低反力とする必要がある。
20
25

さらに、燃料電池では、水素、酸素といった気体を発電に用いているため、気体に対する遮蔽性が大きいことが望ましい。また、燃料電池の冷却のためには、LLC(ロングライフケーラント)、メタノール-水混合液等が使用されてきたが、近年は反応効率の向上のため、PEM型燃料電池
5においても、反応温度が約150～180°Cという高温化が進められており、こうした高温化に対しては、冷却液が水系のLLC、メタノール-水混合液等では対応できず、耐熱性の高い鉱物油、シリコーン油等といった冷媒油の循環による冷却が求められている。そのため、冷媒循環部分のシール部品としては、冷媒油に対する耐性も求められている。
10 従来の燃料電池用シールには、液状のシリコーンゴムや低粘度のフッ素ゴムが用いられているが、液状シリコーンゴムでは架橋前の低粘度および架橋後の低硬度は実現できても、シール対象の水素、酸素等の気体に対する遮蔽性が悪く、気体の透過性が大きいといった問題があり、また耐油性も悪く、冷却液に冷媒油を使用できないといった問題がみられる
15 る。

一方、フッ素ゴムは耐油性や気体遮蔽性の点では十分であるが、ミラブルタイプでは架橋前粘度を十分低下させられず、ガスケットを薄く成形することが困難であり、十分な低硬度化も難しい。また、耐熱・耐油性にすぐれたミラブルタイプアクリルゴムを用いた場合にも同様である。
20 架橋前粘度の低い液状タイプのフッ素ゴムは、この使用目的は達成させるものの、材料コストが非常に高いものとなる。こうした状況から、架橋前は低粘度であり、架橋後は低硬度でガス遮蔽性が良く、耐油性のあるシール材料が求められている。

(4) 自動車、産業機械等の電気配線に用いられているワイヤーハーネスのシール材料としては、従来から主としてシリコーンゴムが用いられているが、シリコーンゴムはワイヤーとの密着性が悪く、またエンジン

ルームで使用された場合の耐油性に劣るなどの問題がみられる。さらに、低硬度化した場合には、その機械的な強度が小さいため、ワイヤー挿入時に傷が発生し易く、シール性に劣るなどの問題もみられる。

特に、自動車用ワイヤーハーネスに用いられるシール材料には、次に
5 ような特性が求められている。

- (a) 自動車の使用環境に対応した耐熱性・耐オゾン性を有していること
- (b) シール性能を左右する耐圧縮永久歪特性にすぐれていること
- (c) 電線との密着性にすぐれていること
- 10 (d) 電線挿入時に挿入抵抗が少なく、低硬度であること
- (e) 電線挿入時にシールを傷付けた場合でも、シールに割れなどを生じないこと

近年の自動車の高性能化に伴い、今迄以上に高い温度が用いられるようになってきており、そのためワイヤーハーネスには耐熱・耐油環境下
15 での十分なるシール性が求められている。

(5) 近年、電子機器製品の小型化、高性能化に伴い、構成部品の大きさを小さく、薄くすることが求められている。構成部品を小さくすると、製造工程上の組立作業性が悪くなるため、種々の部品の一体化や複合化が求められている。また同時に、シール性、アウトガス性、品質などの
20 要求特性の性能向上も求められている。

電子記憶装置、特にハードディスクドライブ(HDD)用のガスケットは、ゴム単体や発泡ウレタンシートをステンレス鋼製、アルミニウム製等の金属製カバーに挟み込む形で筐体に取付けられている。このように、金属製カバーに主としてフッ素ゴムが用いられるゴム材料を一体化することで組付け作業性が良好となるため、金属とゴムとを接着剤で接合することが提案されている(日本特許第2,517,797号公報)。また、同様の方

法で、ゴム材料としてEPDMを用いたものも実用化されている。

こうした製品の小型化、カバーの軽薄化の流れの中で、シール部品であるガスケット材料にも、低反力化(低硬度化)が求められるようになつてきている。カバーが軽薄化すると、製品を組み付けた際にガスケットの硬度(反力)が高いと、カバーの方が変形してシール性が損われる傾向がみられる。
5

また、ガスケット材料がスチレン系熱可塑性エラストマーからなるものも提案されており(日本特許第2,961,068号公報)、熱可塑性エラストマーはゴム材料に比べて加硫工程が不要なため、工程の簡略化が可能で
10 あり、熱可塑性材料であることから材料のリサイクルが可能でコストダウンができることが示されている。

この手法においては、細く、柔かく、粘着し易いガスケットを何らかの方法で予め固定しておかないと、実際のHDD組み付け作業では非常に作業性が悪いものとなる。実際には、その対策として、枠体と称するものにスチレン系熱可塑性エラストマーのガスケットを予め射出成形しておき、その後HDD等の筐体と蓋体との間に組み付けて一体化する方法がとられており、結局枠体と称する第3のものが必要となってくる。
15

さらに、近年のHDDの高性能化(高回転数)による発熱や自動車搭載用採用による使用環境としてより高温下(特に80°C以上)に曝される場合があり、このような場合従来のスチレン系熱可塑性エラストマーでは、性能的に限界がみられる。熱可塑性エラストマーは、基本的にその特性上高温条件下ではゴムと比べ永久変形が大きくなる傾向があり、したがって高温条件下において長期間締め付けていた場合、永久変形によりシール性が不足する状態となる。
20

25 (6) 電子機器製品は、常に小型化、高性能化の要求とそれに対する改善がなされている。CD、DVD、HDD等の電子記憶装置、特にHDDも同様に3.

5インチから2.5インチ、さらに1インチへと小型化が進んでいる。同様に、性能の向上(記憶容量のアップ)も進んでいる。

この性能の向上には、HDD内のディスクの回転数、記憶密度、ディスク枚数のそれぞれの増加が有効である。しかしながら、記憶密度の増加は既に限界に近づき、ディスク枚数の増加は小型化の流れに反して得策ではなく、現在はディスクの回転数を増加させることが改善の主流となっている。

これに伴い、ディスク内部から発生する振動は増加傾向にあるため、この振動を減少させることが課題となっている。特に、HDDがサーバー用途に用いられる場合には、HDDを数十個連ねて使用しており、お互いのHDDから発生する振動によってトラブルが発生するケースがみられる。

一方、最近はHDDが電子記憶装置として、パソコン以外にもビデオ、カメラ、カーナビゲーター等に用いられるようになってきており、特に車載用など振動が多く発生する環境下で使用されるHDDには、HDD外部からの振動を抑える必要がある。また、高速回転による内部発熱、夏季の車内での高温環境下に曝されることによる耐熱性も要求されている。

発明の開示

本発明の主たる目的は、自動車エンジンのカムカバー用シール、オイルパン用シール、燃料電池冷媒用シール、自動車用ワイヤーハーネスシール、HDDカバーガスケットまたは防振性HDDカバーガスケット用シール等に用いられるシール材料を提供することにある。

より具体的には、本発明の第1の目的は、低硬度アクリル系シール材料をカムカバー用シール材料として使用することにより、樹脂製カムカバーに使用された場合においても十分にシール性を保持し、さらに硬化物を形成する組成物の流動性が良く、射出成形性にすぐれたカムカバー

用シール材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、低硬度アクリル系シール材料をオイルパン用シール材料として使用することにより、シリコーンポッティング材並みの低面圧でのシールが可能でかつ容易に交換が可能なオイルパン用ガス

5 ケット等を与えるオイルパン用シール材料を提供することにある。

本発明の第3の目的は、硬化前は低粘度で、硬化後は低硬度で低反力である硬化性組成物を用い、気体遮蔽性、耐冷媒油性などを備え、軽薄な成形を可能とするクリーンな燃料電池冷媒用シール材料を提供することにある。

10 本発明の第4の目的は、耐熱・耐油性および電線との密着性などにすぐれた自動車用ワイヤーハーネスシール材料を提供することにある。

本発明の第5の目的は、シール性向上のために硬度が低く、高温条件下でもシール性が維持されるように熱硬化性のエラストマーで構成され、容易に効率よく成形が可能な射出成形一体型ガスケットを形成し得るHD

15 D用カバーガスケットを提供することにある。

本発明の第6の目的は、シール性向上のために硬度が低く、高温条件下でもシール性が維持されるように熱硬化性のエラストマーで構成され、また自動車に搭載されて使用してもHDDにすぐれた防振性を与え、さらに容易に効率よく成形が可能な射出成形一体型ガスケットを形成し得る

20 防振性HDDカバーガスケット用シール材料を提供することにある。

本発明の主たる目的は、(A)ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少くとも1個有するアクリル系重合体、(B)ヒドロシリル基含有化合物および(C)ヒドロシリル化触媒を必須成分として含有する組成物の硬化物よりなるシール材料によって達成される。

25 (A)成分のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少くとも1個、好ましくは末端に少くとも1個有するアクリル系重合体の主鎖を構成する

アクリル酸エステル系モノマーとしては特に限定されず、各種任意のもの用いることができる。

- 例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、第3ブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、n-ヘプチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、フェニルアクリレート、トルイルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ステアリルアクリレート、グリシジルアクリレート、2-アミノエチルアクリレート、トリフルオロメチルメチルアクリレート、2-トリフルオロメチルエチルアクリレート、2-ペーフルオロエチルエチルアクリレート、2-ペーフルオロエチル-2-ペーフルオロブチルエチルアクリレート、ペーフルオロメチルアクリレート、ジペーフルオロメチルメチルアクリレート、2-ペーフルオロメチル-2-ペーフルオロエチルエチルアクリレート、2-ペーフルオロヘキシルエチルアクリレート、2-ペーフルオロデシルエチルアクリレート、2-ペーフルオロヘキサデシルエチルアクリレート等のアクリル酸エステルまたはこれに対応するメタクリル酸エステル、アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン等が用いられる。あるいは、アクリル酸またはメタクリル酸も用いることができる。
- これらの内、生成物の物性などの点からは、好ましくはアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが用いられ、特に好ましくはアクリ

ル酸エステル、例えばブチルアクリレート、エチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート等が1種または2種以上組合せて用いられる。

本発明においては、これら的好ましいモノマーを他のモノマーとランダム共重合したり、さらにプロック共重合させてもよく、この際にはこれらの好ましいモノマーであるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが60重量%以上の割合で共重合されていることが好ましい。

また、これらのアクリル酸系またはメタクリル酸系モノマーと共に、約30重量%以下の割合で他のモノマーを共重合させることができ、かかるモノマーとしては、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸またはその塩等のスチレン系モノマー;ペーフルオロエチレン、ペーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー;ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン等のけい素含有ビニル系モノマー;無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルまたはジアルキルエステル;フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルまたはジアルキルエステル;マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー;アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー;アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバル酸ビニル、安息香酸ビニル、けい皮酸ビニル等のビニルエステル類;エチレン、プロピレン等のオレフィン類;ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類;塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げら

れる。

これらのモノマーを共重合させて得られたアクリル系重合体中には、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が少くとも1個、好ましくは末端に少くとも1個導入される。導入されたアルケニル基は、一般式



で表わされ、ここでRは水素原子または炭素数1～20の有機基であり、かかる有機基としては炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基等が挙げられ、ヒドロシリル基含有化合物との反応性の点からは、Rが水素原子またはメチル基、好ましくは水素原子であるアルケニル基が導入される。

かかるアルケニル基の導入は、例えば次のような方法によって行うことができる。

(a) リビングラジカル重合によりアクリル系重合体を合成する際に、所定のアクリル系モノマーと共に、一般式



R^1 ：水素原子またはメチル基

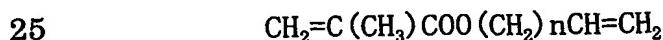
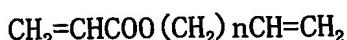
R^2 ：エステル基またはo-, m-またはp-フェニレン基

エステル基の場合は(メタ)アクリレート系化合物

フェニレン基の場合はスチレン系化合物

20 R^3 ：直接結合または1個以上のエーテル結合を有している
てもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の有機基

で表わされる、一分子中に重合性の高いアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物、例えば

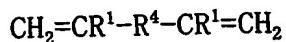


o-, m-またはp-ジビニルベンゼン

等を反応させる方法

(b) リビングラジカル重合によりアクリル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、重合性の低いアルケニル基を少くとも2個有する化合物、す

5 なわち一般式



R^1 : 水素原子またはメチル基

R^4 : 1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$

の有機基

10 で表わされる化合物、例えば1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等を反応させる方法

この方法は、一分子当たりに導入されるアルケニル基の制御がより容易である。

(c) ハロゲンを少くとも1個有するアクリル系重合体にアルケニル基を15 有する各種の有機金属化合物を作用させて、重合体中のハロゲンをアルケニル基に置換する方法など、アクリル系重合体中のハロゲンをアルケニル基に置換する方法

これらの方法によってアクリル系重合体中に導入されるアルケニル基は、重合体1分子当たり1~10、好ましくは2~8である。

20 アルケニル基を有するアクリル系重合体は、常温で液状の数平均分子量 M_n が500以上、好ましくは1,000~100,000のものが一般に用いられる。この分子量が低くなりすぎると、アクリル系重合体本来の特性が発現され難くなり、一方高すぎると取扱いが困難となる。

このアクリル系重合体の分子量分布、すなわちゲルパーミエーション25 クロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量と数平均分子量との比(M_w/M_n)は、一般に1.8以下、好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.

3以下のものが用いられる。この比が1.8以上のものを用いると、物性低下などを生ずるので好ましくない。なお、GPC測定による分子量は、クロロホルムを移動相として、ポリスチレンゲルカラムを用い、ポリスチレン換算で求められた。

5 このアルケニル基含有アクリル系重合体は、種々の重合法で得ることができ、その方法は特に限定されないが、モノマーの汎用性、制御の容易性の点からはラジカル重合法が好ましい。ラジカル重合法の中でもリビング重合法がより好ましく、原子移動ラジカル重合法が特に好ましい。

10 ラジカル重合反応は重合速度が速く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起り易いため、一般的には反応の制御が難かしいとされているが、リビングラジカル重合法は特殊な重合系を用いることにより、重合体成長末端での停止反応などの副反応が起り難く、また分子量分布の狭い重合体($M_w/M_n: 1.1 \sim 1.5$ 程度)が得られ、さらにモノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができ
15 るという特徴を有する。

したがって、リビング重合法は、分子量分布が狭く、生成重合体が液状の場合には粘度の低い重合体を得ることができるばかりではなく、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、アルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法としては好ましいものといえる。

なお、リビング重合法とは、狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が成長していく重合のことを指しているが、一般には末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら成長していく擬リビング重合も含まれ、本発明におけるリビング重合法は後者である。

(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては、(A)成分のアルケニル

基を末端に少くとも1個有するアクリル系重合体との架橋により硬化できる化合物であれば特に制限はなく、例えば一般式



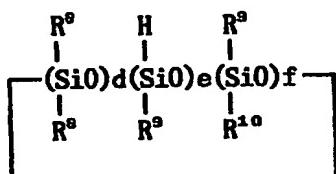
5 $R^5, R^6 : C_1 \sim C_6$ のアルキル基またはフェニル基

$R^7 : C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基またはアラルキル基

$$0 \leq a \leq 100$$

$$2 \leq b \leq 100$$

$$0 \leq c \leq 100$$



10

$R^8, R^9 : C_1 \sim C_6$ のアルキル基またはフェニル基

$R^{10} : C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基またはアラルキル基

$$0 \leq d \leq 8$$

$$2 \leq e \leq 10$$

15 $0 \leq f \leq 8$

$$3 \leq d+e+f \leq 10$$

で表わされる化合物等が用いられる。

これらの中でも、平均して1分子中にヒドロシリル基を少くとも1.1個以上有する鎖状ポリシロキサン、環状シロキサン等の化合物が好んで用いられ、アクリル系重合体との相溶性の観点からは、ヒドロシリル基以外にアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基等を有するシロキサン化合物がより好ましい。これらのヒドロシリル基含有化合物は、1種または2種以上を混合して用いることもできる。

アルケニル基含有アクリル系重合体とヒドロシリル基含有化合物とは、任意の割合で混合して用いることができるが、硬化性の点からは、アクリル系重合体中のアルケニル基とヒドロシリル基含有化合物のヒドロシリル基のモル比が5～0.2、好ましくは2.5～0.4の割合で用いられる。このモル比が5以上になると硬化が不十分で、ベトツキのある強度の小さい硬化物しか得られず、一方0.2以下のモル比では、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラックやボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られなくなる。

また、(C)成分のヒドロシリル化触媒についても特に制御はなく、任意のものが使用できる。具体的には、塩化白金酸、白金の単体やアルミニナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、さらには

	白金-ビニルシロキサン錯体	$Pt_n(CH_2=CHMe_2SiOSiMe_2CH=CH_2)_n$ $Pt[(MeCH=CHSiO)_4]_m$
15	白金-ホスフィン錯体	$Pt(PPh_3)_4$ $Pt(PBu_3)_4$
	白金-ホスファイト錯体	$Pt[P(OPh)_3]_4$ $Pt[P(OBu)_3]_4$
	Me : メチル基	
20	Bu : プチル基	
	Ph : フェニル基	
	n、m : 正の整数	

や白金化合物以外の触媒であるRhCl₃(PPh₃)₃、RhCl₃、Rh/AI₂O₃、RuCl₃、IrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、PdCl₂・2H₂O、NiCl₂、TiCl₄等が挙げられ、また白金-炭化水素錯体(米国特許第3,159,601号明細書、同第3,159,662号明細書)や白金-アルコラート錯体(同第3,220,972号明細書)等も用いられ、

これらは単独でまたは2種以上が併用される。これらのヒドロシリル化触媒の内、触媒活性の点からは塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好んで用いられる。

触媒量についても特に制限はないが、(A)成分重合体中のアルケニル基1モルに対して $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モルの範囲内で用いられる。ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性があり、また水素を大量に発生して硬化物を発泡させてしまう場合があるので、 10^{-1} モル以上は用いない方がよい。

これらの(A)、(B)、(C)3成分は、これら必須成分の内の一つでも欠けると加硫成形物(硬化物)が得られなかったり、得られたとしてもゴム弹性や伸びが低下するなどの不具合が発生する。

以上の各成分を必須成分とする組成物中には、ゴム用配合剤として、カーボンブラック、ホワイトカーボン等の補強剤、けいそう土、タルク、クレー、グラファイト、けい酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、マイカ等の充填剤、各種金属粉末、ガラス粉末、セラミックス粉末、粒状または粉末状ポリマー等の粉末状固体充填剤、摩耗性や成形性などを改良させる少量の熱可塑性樹脂やゴム、強度や剛性を向上させる短纖維、ステアリン酸、パルミチン酸、パラフィンワックス等の加工助剤、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等の受酸剤、アミン系、フェノール系、イミダゾール系等の老化防止剤、安定剤、可塑剤、粘着性付与剤、離型剤、難燃剤、顔料等のゴム工業で一般的に使用されている各種配合剤が、必要に応じて適宜添加されて用いられる。これらの各種配合剤において、操作上からは液状のものを使用することが好ましい。

組成物中には3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-5-オール等の硬化調整剤を、(A)、(B)、(C)各成分の合計量10

0重量部当り約5重量部以下、好ましくは約0.01～1重量部添加して用いることができる。硬化調整剤は、硬化速度の調節やスコーチを防止するという働きをする。

カムカバー用シール材料、オイルパン用シール材料という用途に用いる場合には、組成物を硬化して得られる硬化物層の表面硬度を45以下とすることが好ましい。硬化物のデュロA硬さ(ISO48, ISO7619に対応するJIS K6253準拠)を45以下の低硬度とするためには、組成物中への各種補強剤、充填剤、可塑剤等の添加割合を種々調節することによって可能であり、これらの各種添加剤を添加しないものも所望の低硬度を示している。ただし、補強剤または充填剤として、触媒毒となるイオウやハログン等を含むものは好ましくない。

燃料電池冷媒用シール材料に用いる場合には、シール材料はセパレータ外縁部に取付られる山型、凸型、半円型等の断面形状を有しており、冷媒が接触する積層させたセパレーター-セパレータ間に圧縮された状態で用いられる。この冷媒用ガスケットは、前記(A)成分、(B)成分および(C)成分を必須成分とする組成物を硬化(加硫成形)させることにより得られる。

これらの各成分を硬化させて得られる硬化物は、燃料電池冷媒用シール材料としての用途上、60以下の硬さを有することが好ましい。硬化物のデュロA硬さを60以下の低硬度とするためには、上記の如き方法がとられる。

自動車用ワイヤーハーネスシール材料という用途に用いる場合には、組成物を硬化して得られる硬化物の表面硬度は50以下であることが好ましい。硬化物のデュロA硬さを50以下の低硬度とするためには、前記の如き方法がとられる。より具体的には、補強剤または充填剤の添加割合は、(A)、(B)、(C)各成分の合計量100重量部当り約100重量部以下、一

般には1~100重量部、好ましくは約5~80重量部であり、これ以下の添加割合あるいは補強剤または充填剤を用いない場合には、硬さは50以下となるが、製品の外観が損なわれるようになるのでその点では好ましくなく、一方これ以上の割合で用いられると、硬度が高すぎるようになる。

- 5 また、補強剤または充填剤と共に可塑剤等を併用することにより、硬さを調整することもできる。

このワイヤーハーネス用シール材料の主な用途は、コネクタパッキン、ガスケット、Oリング等であり、所定形状のパッキン等を加硫成形後樹脂製ハウジングに装着し、それに塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂等で被覆された電線を通して用いられ、使用中にコネクタ外部からの電気接点への水、埃、油等の侵入を有効に防止する。

HDD用カバーガスケットとして用いる場合には、組成物を硬化して得られる硬化物層の表面硬度を60以下とすることが好ましい。硬化物のデュロA硬さを60以下の低硬度とするためには、前記の如き方法がとられる。

組成物からのガスケットへの加硫成形は、予めカバー形状に附型された金属板、好ましくは無電解ニッケルメッキ処理された金属板上にエポキシ樹脂系等の接着剤を塗布したものを型内にインサートしておき、液状射出成形機を用い、HDD用カバーに一体射出成形することにより行われる。

また、防振性HDDカバーガスケット用シール材料としてシール性を確保するためには、硬化物の硬さが50以下であることが好ましい。硬化物のデュロA硬さを50以下の低硬度とするためには、前記の如き方法がとられる。

25 組成物の加硫成形は、予めカバー形状に附型された金属板、好ましくは無電解ニッケルメッキ処理された金属板上にエポキシ樹脂系またはフ

エノール樹脂系等の接着剤あるいはシラン系またはイソシアネート系等のカップリング剤を浸漬法、スプレー塗布法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法、スタンプ方式等で塗布したものを型内にインサートしておき、射出成形機、圧縮成形機、押出成形機等を用い、好ましくは液状射出成形機を用いてHDDカバーに一体射出成形することにより行われる。

以上の各用途に用いられる組成物の調製は、バンバリーミキサ、プラネットリーミキサ、プラベンド、ニーダ、高せん断型ミキサ、ロール、3本ロール等を用いて混練することによって行われ、その各種シール材料またはガスケットへの硬化(加硫成形)は、射出成形機、圧縮成形機、加硫プレス等を用いて、一般に約100～200°Cで約3～120分間程度加熱することによって行われ、さらに必要に応じて約120～200°Cで約1～24時間程度加熱する加熱処理も行われる。なお、加熱を全く行わずに、室温条件下に24時間以上放置することによっても硬化は可能である。

15 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係るシール材料から成形されたガスケットをHDD上部カバーと一体化させた状態を示す斜視図である。

第2図は、ガスケットをHDD上部カバーと一体化させた状態を示すA-A線断面図である。

20 第3図は、ガスケットをHDD上部カバーと一体化させた状態を示すB-B線断面図である。

第4図は、従来のHDDのカバー取付状態を示す斜視図である。

より具体的には、第1図に斜視図が、また第2図、第3図にガスケット取付部分の断面図が示されるように、このガスケットはHDD収容筐体のカバーに一体化されて用いられる。従来のものは、第4図に斜視図が示されるように、台座11の上に金属製カバー12が取り付けられただけであ

ったが、本発明に係るシール材料から成形されたガスケットは、上部金属製カバー1の側面と下部台座2の側面とからなる側面3全体を覆うような状態で取り付けられる。

このガスケット3の取付けは、上部カバー側面と台座側面との間の間隙4によって、各側面の裏側にもまたがるような形状のガスケットを接着剤5で接着することによって行われ、その際上部カバー側面の裏面側ガスケットを上部カバー裏面側にも延長し、上部カバーに設けられた貫通孔4'を貫通して上部カバー表面の防振マット6と一体化させてもよい。

10 発明を実施するための最良の形態

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1

	アクリル系重合体	100重量部
	ホワイトカーボン(日本エロジル製品	25 "
15	エロジルR974;一次粒子の平均粒径12nm)	
	ヒドロシリル基含有化合物	6 "
	ヒドロシリル化触媒	0.05 "
	硬化調整剤(3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール; 日信化学製品サーフィノール61)	0.1 "
20	老化防止剤(チバスペシャルティケミカル製品 イルガノックス1010)	2 "

以上の各成分をプラネタリーミキサおよび3本ロールで混練した後、170°C、20分間のプレス加硫(一次加硫)および150°C、10時間のオープン加硫(二次加硫)を行って、加硫シート(150×150×2mm)を得た。

25 なお、アクリル系重合体としては、ブチルアクリレート、エチルアクリレートおよび2-メトキシエチルアクリレートの共重合体中に1,7-オク

タジエンを共重合させ、アルケニル基を導入した共重合体が用いられ、この共重合体の数平均分子量Mnは18000、分子量分布(Mw/Mn)は1.1、共重合体1分子当たりに導入された平均アルケニル基数は1.9であるものが用いられ、ヒドロシリル基含有化合物としては、分子中に平均5個のヒドロシリル基と平均5個の α -メチルスチレン基を含有する鎖状シロキサン(Si-H基の量 : 3.70ミリモル/g)が用いられ、またヒドロシリル化触媒としては、0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルシロキサン錯体を3重量%含有するキシレン溶液がそれぞれ用いられた。

実施例2

実施例1において、ホワイトカーボン量が25重量部から10重量部に変更された。

比較例1

実施例1において、ホワイトカーボン量が25重量部から40重量部に変更された。

比較例2

	アクリルゴム(ユニマテック製品PA402)	100重量部
	カーボンブラック(N550)	30 //
	ステアリン酸	1 //
	イオウ	0.3 //
20	ステアリン酸ナトリウム	3 //
	ステアリン酸カリウム	0.25 //
	老化防止剤(大内新興化学製品ノクラックCD)	2 //

以上の各成分をバンパリーミキサおよびロールで混練した後、170°C、15分間のプレス加硫(一次加硫)および150°C、10時間のオープン加硫(二次加硫)を行って、加硫シート(150×150×2mm)を得た。

比較例3

比較例2において、可塑剤(アデカアーガス製品RS700)が15重量部追加して用いられた。

比較例 4

比較例2において、カーボンブラック量が30重量部から10重量部に変
5 更された。

上記各実施例および比較例の組成物の混合・混練および加硫状態は、
実施例1～2、比較例1～2ではいずれも容易であったが、比較例3では加
硫は容易だったが混合・混練は非常に困難であり、比較例4では混合・
混練は容易だったが加硫時に発泡がみられた。

10 得られた各加硫シートについて、次の各項目の測定が行われた。

常態物性：JIS K6253, JIS K6251準拠

耐熱性：JIS K6257準拠(150°C、70時間後の物性値変化)

圧縮永久歪：ISO815に対応するJIS K6262準拠(150°C、70時間)

15 耐油性：JIS K6258準拠(潤滑油No. 3中、150°C、70時間後の物性値
変化)

得られた結果は、次の表1に示される。なお、比較例4では加硫時発泡
し、正常な試験片が得られなかつた。

表 1

	<u>測定項目</u>	<u>実施例1</u>	<u>実施例2</u>	<u>比較例1</u>	<u>比較例2</u>	<u>比較例3</u>
20	[常態物性]					
	硬さ (デュロメータA)	40	20	58	50	40
	引張強さ (MPa)	3.2	3.0	4.5	8.3	7.1
	伸び (%)	200	210	100	210	260
	[耐熱性]					
25	硬さ変化 (ポイント)	+1	+3	+7	+5	+1
	引張強さ変化率 (%)	+25	+21	+11	+19	+2

伸び変化率 (%)	+8	+6	-35	-33	+5
[圧縮永久歪]					
150°C、70時間 (%)	29	30	32	28	35
[耐油性]					
5 硬さ変化 (ポイント)	-5	-3	-7	-7	-3
引張強さ変化率 (%)	-6	-9	-8	-15	-13
伸び変化率 (%)	-12	-15	-19	-11	-8
体積変化率 (%)	+22.5	+23.9	+20.5	+19.7	+10.2

以上の結果から、各実施例のものは耐熱性、耐圧縮永久歪特性、耐油性のいずれもが、比較例2によって代表されるアクリルゴムと同等レベルの特性を示しながら、低硬度化されているため、低面圧でのシールを可能とし、自動車エンジンのカムカバー用シール材料、オイルパン用シール材料として好適に使用できるが、比較例1～2は硬いため、シールするためには高面圧が必要であり、したがって各実施例のものよりシール性に劣り、また比較例3は物性的には各実施例のものと同等ではあるものの、可塑剤を添加しているため混練性に劣っている。

また、カムカバー用シール材料およびオイルパン用シール材料として用いた場合のシール性を評価するために、これらの用途を想定して次のようなシール性評価試験を行った。

20 鉄製のベース板上に、6,6-ナイロン製正方形状ふた体(縦20cm、横20cm、高さ5cm、厚さ5mm)を載せ、ふた体の底部側に設けられた外縁部の4隅をボルトで固定した。ふた体の外縁部とベース板との間の接触面には、ベース板に設けられた正方形状溝に、上記実施例1～2または比較例1～2のシール材料製加硫Oリング(線径5.7mm、10%圧縮)が嵌挿されていて、

25 シール性を確保している。

ふた体の上部孔部からふた体容器内に、ふた体高さの約1/2程度迄潤

滑オイルを入れ、次いで上部孔部から容器内圧力を0.5MPa追加圧した状態で約1時間保持した。その結果、実施例1～2のシール材料では、いずれもフランジ部(ふた体外縁部)からの潤滑オイルの滲出はみられなかつたのに対し、比較例1～2のシール材料では、いずれもシール材料の反力によりフランジ部に隙間が生じ、潤滑オイルの滲出が観察された。

5

実施例3

実施例1で用いられた各成分をプラネタリーミキサおよび3本ロールで混合し、24時間室温に放置した後、180°C、100MPa、20分間の条件下でプレス加硫を行って、テストピースを得た。

10

実施例4

実施例3において、ホワイトカーボンが用いられなかった。

実施例5

実施例3において、ホワイトカーボン量が25重量部から30重量部に変更された。

15

比較例5

実施例3において、ホワイトカーボン量が25重量部から50重量部に変更された。

比較例6

	アクリルゴム(ユニマテック製品PA402L)	100重量部
20	ホワイトカーボン(エロジルR974)	25 "
	沈降イオウ	0.2 "
	ステアリン酸カリウム	1.2 "
	老化防止剤(ノルガノックス)	2 "

以上の各成分をパンパリーミキサおよびロールで混合し、室温に24時間放置した後、180°C、100MPa、15分間の条件下でプレス加硫を行って、テストピースを得た。

以上の実施例3～5および比較例5～6で得られた加硫前混合物およびテ
ストピースについて、次の各項目の測定を行い、燃料電池冷媒用シール
材料としての性能を評価した。

- 5 粘度：室温に24時間放置した混合物について、JIS K6300に準じて未
加硫時の粘度を測定し、ムーニースコーチ(125°C)Vmが20未満
を○、20以上を×と評価(20以上になるとガスケット本体に欠
けが生じ、バリも多く発生し、製品成形が困難となる)
- 10 硬さ：厚さ2mmのテストシートを3枚重ね合せ、JIS K6253(ISO48, ISO7
619)に準じて測定(硬度が60以上になると、本体に組み付けた
ときのガスケット反力が大きくなつてセパレータの破損を生じ、
完全に密閉できなくなつてガスケットとしてのシール性に劣る
ようになる)
- 15 圧縮反力：JIS K6262に準ずる13mm径の小型試験片を用いて圧縮時の
反力を測定し、50%圧縮時の応力が0.4N未満を○、0.4N以
上を×と評価
- 20 圧縮永久歪：JIS K6262(ISO815)に準じて120°C、168時間後の値を測
定し、50%未満を○、50%以上を×と評価
- ガス透過性：JIS K7126に準じて常温における水素の気体透過係数(単
位:cm³・cm/cm²・秒・cmHg)を測定し、 1.0×10^{-8} 未満を
○、 1×10^{-8} 以上を×と評価
- 25 浸漬試験：JIS K6258に準じて120°Cの冷媒シリコーン油(信越化学製
品KF-96-100cs)中に70時間浸漬した後の体積変化率を測定
し、30%未満を○、30%以上を×と評価
- また、実施例3～5および比較例5～6で得られた加硫前混合物を用い、厚
さ2mmに加工したSUS303板および樹脂含浸タイプのカーボン材(東洋炭素
製品IKC-33)表面に成形品形状が高さ1mmの半円形状断面になるような金

型を用い、成形圧200Kgf/cm²で成形して、成形性を評価した。このとき、リップ高さが3mm以上では、積層時の容積が大きくなり、不適である。

成形性：製品の射出成形において、変形、ヒケ、欠け、ウェルド、ショートショット、バリの発生やカバーに一体成形できない現象が生ずるなど所定の製品形状に成形できない不具合がない場合を○、不具合がある場合を×と評価

得られた結果は、次の表2に示される。

表2

	測定項目	実施例			比較例	
		3	4	5	5	6
[テストピース評価]						
	粘度Vm	9	9	10	11	28
		○	○	○	○	×
	硬さ(JISデュロメータA)	31	12	48	65	48
10	圧縮反力(kN)	0.20	0.13	0.28	0.45	0.30
		○	○	○	×	○
	圧縮永久歪(%)	32	28	30	32	26
		○	○	○	○	○
	ガス透過性($\times 10^{-9}$)	6.0	5.2	5.1	5.1	4.6
15		○	○	○	○	○
	浸漬試験△V(%)	16	16	15	15	13
		○	○	○	○	○
[製品評価]						
	成形性	○	○	○	○	×
20	実施例6～9、比較例7					
	組成物成分(重量部)	実-6	実-7	比-7	実-8	実-9

	アクリル系重合体	93.9	93.9	93.9	93.9	93.9
	ヒドロシリル基含有化合物	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
	ヒドロシリル化触媒	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	カーボンブラック (N990)	5	25	120		
5	ホワイトカーボン(アエロジル R974)				5	18
	酸化防止剤	1	1	1	1	1
	(大内新興化学製品ノクラックCD)					
	ポリエーテルエステル系可塑剤		5	5		
	(旭電化製品RS700)					
10	3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(硬化調整剤)					

なお、アクリル系重合体、ヒドロシリル基含有化合物、ヒドロシリル化触媒としては、それぞれ実施例1と同じものが用いられた。

以上の各成分を3本ロールを用いて十分に混合した後、圧縮成形機を用いて、180°Cで10分間加硫成形した。得られた加硫成形物について、次の各項目の試験を行った。

常態値、圧縮永久歪、耐熱性試験(150°C、70時間後の物性変化)、耐油性試験(150°Cの潤滑油No. 3中70時間後の物性変化) :

JIS K6253, K6251, K6262, K6257, K6258準拠

20 密着性試験 :

コネクタパッキンを想定した直径10mm、高さ10mmの円柱体中心に直径2mmの貫通孔を設け、そこに外径3mmの電線を通して引張り、折曲げまたは熱負荷(120°C、168時間)後、通した電線を手で引張り、抜けない場合を○、抜けがある場合を×と評価

25 アウトガス試験 :

GCMS法(120°Cで1時間熱抽出後の試料1g当たりのガス発生量)

金属腐食試験：

線径3mm、内径25mmのOリングをアルミニウム板で挟んで、100°Cで168時間加熱後のアルミニウム板の腐食状態を目視で観察

比較例8

5	アクリルゴム(日本ゼオン製品Nipol AR 72HF)	100重量部
	イオウ	0.5 //
	ステアリン酸ナトリウム	1 //
	ステアリン酸カリウム	2 //
	ステアリン酸	1 //

10 以上の各成分を3本ロールを用いて十分に混合した後、圧縮成形機を用いて、180°Cで6分間加硫成形した後150°Cで5時間の二次加硫を行い、得られた加硫成形物について、実施例6～9と同様の試験が行われた。

比較例9

15	シリコーンゴム(東レシリコーン製品VMQ;SE8311CVU)	100重量部
	赤色顔料(東レシリコーン製品CP21 RED)	2 //
	有機過酸化物(東レシリコーン製品RC4; 2,5-ジメチル-2,5-ジ第3ブチルパーオキシ ヘキサンのSiO ₂ 50%希釈物)	1 //

20 以上の各成分を3本ロールを用いて十分に混合した後、圧縮成形機を用いて、180°Cで6分間加硫成形した後200°Cで22時間の二次加硫を行い、得られた加硫成形物について、実施例6～9と同様の試験が行われた。

以上の実施例6～9および比較例8～9における測定結果は、次の表3に示される。

表 3

25	試験項目	実-6	実-7	比-7	実-8	実-9	比-8	比-9
	[常態値]							

	硬さ	10	40	72	12	32	42	30
	デュロA(ポイント)							
	破断強度 (MPa)	4.2	7.0	9.6	3.9	4.8	1.6	6.2
	破断伸び (%)	280	200	105	300	210	120	460
5	[圧縮永久歪]							
	150°C、70時間 (%)	12	19	42	14	22	64	28
	[耐熱性試験]							
	硬さ変化 (ポイント)	+3	+2	+2	+4	+2	+5	+2
	破断強度変化率 (%)	+10	+5	+16	+12	+4	-19	+8
10	破断伸び変化率 (%)	+6	+9	-18	-7	-12	-20	-6
	[耐油性試験]							
	硬さ変化 (ポイント)	-5	-3	-2	-5	-4	-6	-14
	破断強度変化率 (%)	-16	-12	-23	-18	-15	-30	-36
	破断伸び変化率 (%)	-18	-19	-26	-13	-12	-39	-47
15	体積変化率 (%)	+18.0	+15.2	+14.8	+19.1	+17.3	+19.6	+62.0
	[密着性試験]							
	引張り後	○	○	○	○	○	×	○
	折曲げ後	○	○	×	○	○	×	×
	熱負荷後	○	○	○	○	○	×	×
20	[アウトガス性]							
	ガス発生量 ($\mu\text{g/g}$)	40	24	18	38	26	80	62
	[金属腐食性]							
	腐食の有無	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし
	以上の結果から、次のようなことがいえる。							
25	実施例6~9の組成物から得られたものは、低硬度で耐熱性、耐油性も良好であり、電線との密着性も良く、アウトガスも少ないので自動車用							

ワイヤーハーネスシール材料として好適に用いられる。一方、比較例7のものは硬度が高く、電線への密着性も劣っている。また、アクリルゴムを用いた比較例8は、実用強度が小さく、圧縮永久歪特性も劣っており、さらに電線への密着性も劣っている。シリコーンゴムを用いた比較
5 例9については、耐熱性は良好なもの耐油性に劣り、さらに電線への密着性も劣っていた。

実施例 10

実施例1の各成分の混合に際し、アクリル系重合体にホワイトカーボンを添加し、3本ロールを用いて十分に混合した後、アクリル系重合体
10 に対してヒドロシリル基含有化合物(鎖状シロキサン)を、鎖状シロキサンのSiH基がアクリル系重合体中のアルケニル基に対して1.8当量となる量で添加し、さらに硬化調整剤(サーフィノール61)を、アクリル系重合体のアルケニル基に対して 30×10^{-4} モル当量で添加し、さらにヒドロシリル化触媒のキシレン溶液(1.32×10^{-6} ミリモル/ μ l)を、白金換算でア
15 クリル系共重合体のアルケニル基に対して 5×10^{-4} モル当量添加し、さらに均一に混合することによって行われた。

実施例 11

実施例10において、ホワイトカーボンが用いられなかった。

実施例 12

20 実施例10において、ホワイトカーボン量が25重量部から60重量部に変更された。

比較例 10

実施例10において、ホワイトカーボン量が25重量部から80重量部に変更された。

25 比較例 11

実施例10において、ホワイトカーボンの代りに、MTカーボンブラック

(CANCARB製品Thermax N990)80重量部が用いられた。

以上の実施例10～12および比較例10～11でそれぞれ得られた混合物を24時間室温に放置し、脱泡した後、テストシート型(150×150×2mm)に流し込み、180℃、10分間、100MPaの条件下で圧縮成形し、得られたシートについて、硬さ、圧縮永久歪およびアウトガス性の測定を行った。

5 硬さ：テストシートを2枚重ね、JIS K6253(ISO48, ISO7619)に準じて測定

10 (硬さが70以上になると、カバー一体型ガスケットを本体に組み付けたときの反力が大きくなり、その結果カバーの変形などが生じて完全に密閉できなくなり、ガスケットとしてのシール性に劣るようになる。一方、硬さが10以下では、ガスケットがちぎれ易かったり、粘着し易いなど取扱いに注意しなければならなくなる。したがって、硬化物は60以下、好ましくは10～60、より好ましくは20～45の硬さに設定される)

15 圧縮永久歪：JIS K6262(ISO815)に準じて、120℃、168時間後の値を測定し、50%未満を○、50%以上を×と評価

アутガス性：50×3×2mmの短冊状テストピースを120℃で1時間熱抽出し、そのときのアутガス量を測定して、 $50\mu\text{g/g}$ 未満を○、 $50\mu\text{g/g}$ 以上を×と評価(×評価のものは、

20 HDD用ガスケットとして好ましくない)

また、同様に予めカバー形状に附型されたアルミニウム板(無電解ニッケルメッキ $2\sim5\mu\text{m}$ 処理)に、エポキシ樹脂系接着剤(スリーボンド製品スリーボンド2202)を塗布した金具を型内にインサートしておき、液状射出成形機を用い、設定温度210～180℃、射出圧力100MPa、射出速度0.5秒、サイクルタイム30秒でHDD用カバーにガスケットを射出成形して、カバー一体型ガスケットを得た。この製品について、シール性、接着性

および成形性の測定または評価を行った。

- シール性試験：カバーに一体成形されたガスケットを実機リーク試験機に装着した状態で、80°C、168時間の熱処理を行った後室温に戻し、試験機内部から5kPaの正圧を30秒間かけ続け、15秒後にリークするか否かを調べ、リークなしを○、リークありを×と評価
(ガスケット材料の圧縮永久歪が劣る場合やガスケットの形状に欠陥がある場合はリークする)
- 接着性試験：カバーに一体化されたガスケット接着面に約1mmの幅の貫通剥れを作り、その部位にSUS製ワイヤーを通して垂直引張荷重をかけ、剥れ長さが約10mm迄拡大したときの荷重を測定し、剥離荷重100kPa以上を○、100kPa未満を×と評価(剥離荷重100kPa以上のものは、実際の使用環境でも十分な接着力を有する)
- 成形性評価：製品の射出成形において、変形、ヒケ、欠け、ウェルド、ショートショット、バリ等が発生したり、カバーに一体成形できない現象が生じたりして、所定の製品形状に成形できない不具合がない場合を○、不具合がある場合を×と評価(なお、接着剤を用いない場合は、成形時に剥れが生じて一体成形できなかった)
- 以上の実施例10～12および比較例10～11で得られた測定結果および評価結果は、次の表4に示される。

表 4

<u>測定・評価項目</u>	<u>実施例10</u>	<u>実施例11</u>	<u>実施例12</u>	<u>比較例10</u>	<u>比較例11</u>
25 [テストピース]					
硬さ	31	12	48	70	65

(デュロメータA)

圧縮永久歪	○	○	○	○	○
アウトガス性	○	○	○	○	○
[製品]					
5 シール性試験	○	○	○	×	×
接着性試験	○	○	○	○	○
成形性評価	○	○	○	○	○

実施例 1 3

実施例10と同様に、各成分の混合が行われた。

10 実施例 1 4

実施例13において、ホワイトカーボンが用いられなかった。

実施例 1 5

実施例13において、ホワイトカーボン量が25重量部から30重量部に変更された。

15 比較例 1 2

実施例13において、ホワイトカーボン量が25重量部から50重量部に変更された。

比較例 1 3

実施例13において、ホワイトカーボンの代りに、MTカーボンブラック

20 (CANCARB製品Thermax N990) 80重量部が用いられた。

以上の実施例13～15および比較例12～13でそれぞれ得られた混合物を24時間室温に放置し、脱泡した後、テストシート型(150×150×2mm)に流し込み、180°C、10分間、100MPaの条件下で圧縮成形し、得られたシートについて、実施例6と同様に硬さ、圧縮永久歪およびアウトガス性の測定を行い、さらに加熱老化試験前後のtan δの測定を行った。

初期tan δ：粘弾性測定装置を用い、周波数10Hzおよび100Hz、初期

歪10%、測定モード圧縮、温度25°Cの条件下で測定し、周波数10Hzおよび100Hzにおいて $\tan \delta$ が0.5以上を○、0.5未満を×と評価

加熱老化試験後のtan δ : テストシートを120°Cで168時間加熱した後
室温に放置し、初期tan δ と同様に測定お
よび評価した

5

10 状射出成形機を用い、設定温度210～180°C、射出圧力100MPa、射出速度0.5秒、サイクルタイム30秒でHDD用カバーにガスケットを射出成形して、カバー一体型ガスケットを得た。この製品について、実施例10～12と同様にシール性および成形性の測定および評価を行った。

以上の実施例13～15および比較例12～13で得られた測定結果および評価結果は、次の表5に示される。

表 5

シール性試験	○	○	○	×	×
成形性評価	○	○	○	○	○

産業上の利用可能性

- 5 (1) 本発明に係るシール材料は、その硬化物デュロA硬さが45以下と
低硬度であり、それをカムカバー用シールとして使用することにより、
低面圧でのシールが可能となり、カムカバーガスケットとして好適に使
用することができる。
- 10 (2) 本発明に係るシール材料は、その硬化物デュロA硬さが45以下と
低硬度であり、それを自動車エンジンのオイルパン用シールとして使用
することにより、低面圧でのシールが可能となり、また容易に交換が可
能である。
- 15 (3) 本発明に係るシール材料は、架橋前は低粘度の組成物を形成し、
その組成物を硬化して得られた硬化物は、低硬度で低反力であり、気体
遮蔽性、耐冷媒油性などにすぐれているので、車載用などの小型化が要
求され、高温環境下で使用される燃料電池冷媒用シール材料として有効
に用いられる。また、その成形は、射出成形等により軽薄成形が容易
である。
- 20 (4) 本発明に係る自動車用ワイヤーハーネスシール材料は、(a) アク
リルゴムを用いているため、耐熱性・耐油性および耐オゾン性にすぐれ
ている、(b) 低硬度のアクリルゴムによる電線との密着性および割れ難
さの点ですぐれている、(c) 液状アクリルゴムによる成形加工のし易さ
にすぐれ、従来のミラブルタイプのものとは異なり、混練工程を省略でき
る、(d) 従来のアクリルゴムの場合のように加硫剤を用いていないた
め、クリーン性(低アウトガス性)やヒドロシリル架橋による低圧縮永久
歪が得られている等の効果を奏する。

(5) 本発明に係るHDD用カバーガスケットは、その性能からみて高温長期間での高シール性、低アウトガス性などの特性を有しているため、ハードディスク等の防塵用ガスケットとして好適に用いられる。特に、高性能(高回転)が求められる条件下や車載用の高温環境条件下で使用されるハードディスクにより好適に用いられる。

このように、本発明のHDD用カバーガスケットは、電子機器、特に水分や埃などの侵入を防ぐシール用途で、低反力とクリーン性とが要求される精密機器分野であるHDD用カバーに装着されるガスケットとして、製造工程の簡略化(製作容易化)、耐熱性、シール性、アウトガス性能、品質などの向上を同時に達成せしめている。

(6) 本発明に係るシール材料から成形されたHDDカバーガスケットは、その性能からみて高温長期間での高シール性、低アウトガス性などの特性を有しているため、ハードディスク等の防塵用ガスケットとして好適に用いられる。特に、防振性の点ですぐれているので、高性能(高回転)が求められる条件下や車載用の高温環境条件下で使用されるハードディスクにより好適に用いられる。

かかる防振性HDDカバーガスケットは、電子機器、特に水分や埃などの侵入を防ぐシール用途で、低反力とクリーン性とが要求される精密機器分野であるHDDカバーに装着されるガスケットとして、好ましくはHDD収納筐体のカバーに一体化されたガスケットとして、製造工程の簡略化(製作容易化)、防振性、耐熱性、シール性、アウトガス性能、品質などの向上を同時に達成せしめている。

請求の範囲

1. (A) ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少くとも1個有するアクリル系重合体、(B) ヒドロシリル基含有化合物および(C) ヒドロシリル化触媒を必須成分として含有する組成物の硬化物よりなるシール材料。
- 5 2. 自動車エンジンのカムカバー用シールに用いられる請求項1記載のシール材料。
3. 数平均分子量Mnが500以上でかつ分子量分布(M_w/M_n)が1.8以下である液状アクリル系重合体が組成物の(A)成分として用いられた請求項2記載のカムカバー用シール材料。
- 10 4. 組成物から得られた硬化物が45以下のデュロA硬さを示す請求項2記載のカムカバー用シール材料。
5. 樹脂製カムカバーに用いられる請求項2記載のカムカバー用シール材料。
6. 請求項2記載のカムカバー用シール材料でシールされた自動車エン
- 15 ジンのカムカバー。
7. 自動車エンジンのオイルパン用シール材料に用いられる請求項1記載のシール材料。
8. 数平均分子量Mnが500以上でかつ分子量分布(M_w/M_n)が1.8以下である液状アクリル系重合体が組成物の(A)成分として用いられた請求項7記載のオイルパン用シール材料。
- 20 9. 組成物から得られた硬化物が45以下のデュロA硬さ(JIS K6253準拠)を示す請求項7記載のオイルパン用シール材料。
10. 請求項7記載のオイルパン用シール材料でシールされた自動車エンジンのオイルパン。
- 25 11. 燃料電池冷媒用シールに用いられる請求項1記載のシール材料。
12. 数平均分子量Mnが500以上でかつ分子量分布(M_w/M_n)が1.8以下で

あるアクリル系重合体が組成物の(A)成分として用いられた請求項11記載の燃料電池冷媒用シール材料。

13. 組成物を硬化して得られた硬化物が60以下のデュロA硬さ(JIS K6253準拠)を示す請求項11記載の燃料電池冷媒用シール材料。

5 14. 3mm以下のシール全高で成形された請求項11記載の燃料電池冷媒用シール材料。

15. 自動車用ワイヤーハーネスシールに用いられる請求項1記載のシール材料。

16. 数平均分子量Mnが500以上でかつ分子量分布(Mw/Mn)が1.8以下である液状アクリル系重合体が組成物の(A)成分として用いられた請求項10記載の自動車用ワイヤーハーネスシール材料。

17. 組成物から得られた硬化物が50以下のデュロA硬さ(JIS K6253準拠)を示す請求項15記載の自動車用ワイヤーハーネスシール材料。

18. (A)、(B)、(C)各成分の合計量100重量部当り100重量部以下の補強剤または充填剤が組成物に添加された請求項15または17記載の自動車用ワイヤーハーネスシール材料。

19. 請求項15記載のワイヤーハーネスシール材料でシールされた自動車用ワイヤーハーネス。

20. (A)ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少くとも1個有するアクリル系重合体、(B)ヒドロシリル基含有化合物および(C)ヒドロシリル化触媒を必須成分として含有する組成物の硬化物よりなるHDD用カバーガスケット。

21. 数平均分子量Mnが500以上でかつ分子量分布(Mw/Mn)が1.8以下である液状アクリル系重合体が組成物の(A)成分として用いられた請求項25記載のHDD用カバーガスケット。

22. 組成物から得られた硬化物が60以下のデュロA硬さ(JIS K6253準

拠)を有する請求項 20 記載のHDD用カバーガスケット。

23. 組成物から得られた硬化物が50%以下の圧縮永久歪(JIS K6262準拠; 120°C、168時間後)を有する請求項 20 記載のHDD用カバーガスケット。

5 24. 自動車搭載HDDに用いられる請求項 20 記載のHDD用カバーガスケット。

25. HDDカバーガスケットの防振性シールに用いられる請求項 1 記載のシール材料。

10 26. 数平均分子量Mnが500以上でかつ分子量分布(Mw/Mn)が1.8以下である液状アクリル系重合体が組成物の(A)成分として用いられた請求項 25 記載の防振性HDDカバーガスケット用シール材料。

27. 組成物から得られた硬化物が50以下のデュロA硬さ(JIS K6253準拠)を有する請求項 25 記載の防振性HDDカバーガスケット用シール材料。

15 28. 組成物から得られた硬化物が50%以下の圧縮永久歪(JIS K6262準拠; 120°C、168時間後)を有する請求項 25 記載の防振性HDDカバーガスケット用シール材料。

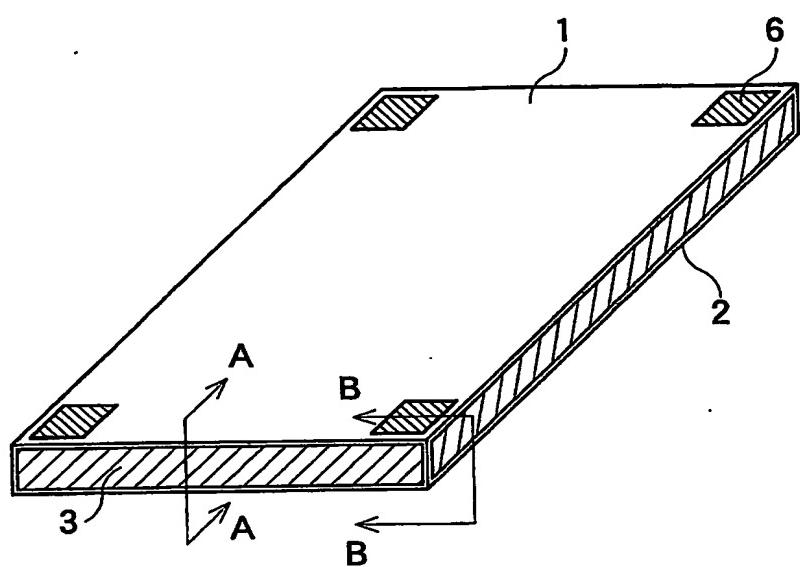
29. 組成物から得られた硬化物の室温における損失正接 $\tan \delta$ が0.5以上である請求項 25 記載の防振性HDDカバーガスケット用シール材料。

20 30. 組成物を成形して得られたガスケットがHDD収容筐体のカバーに一体化された請求項 25 記載の防振性HDDカバーガスケット用シール材料。

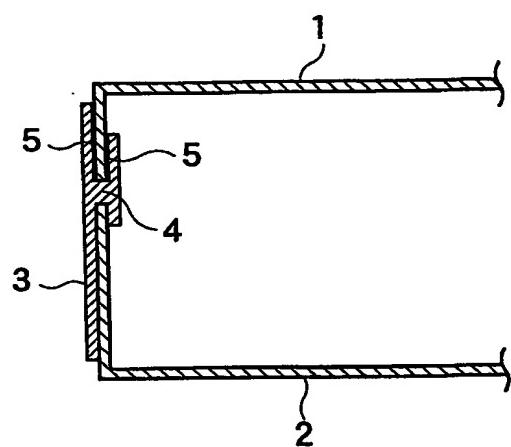
31. 自動車搭載HDDに用いられる請求項 25 または 30 記載の防振性HDDカバーガスケット用シール材料。

1 / 2

第 1 図

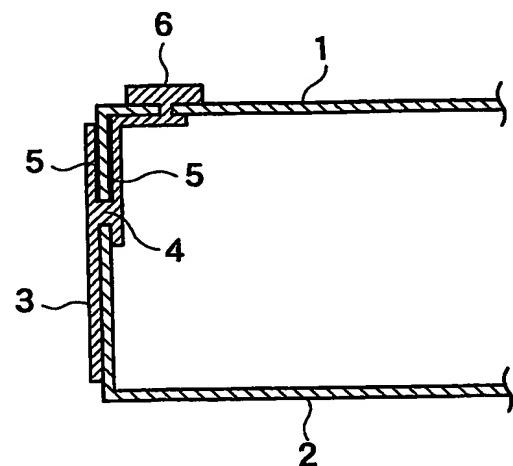


第 2 図

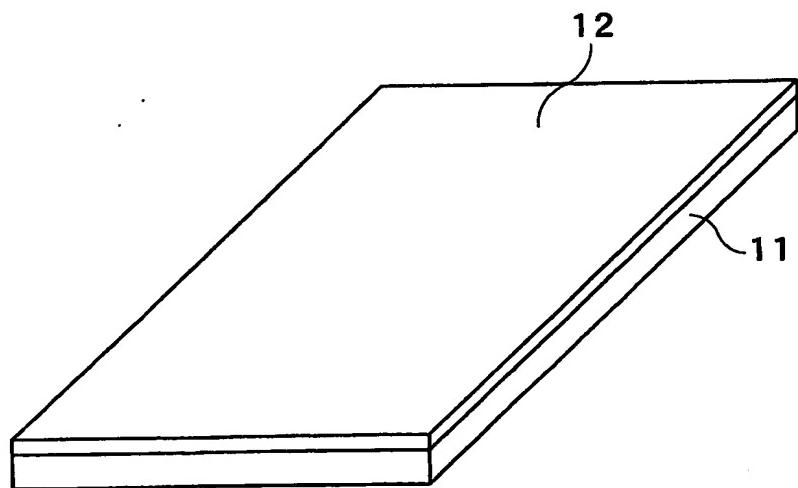


2 / 2

第 3 図



第 4 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K3/10, F16J15/10 // F02F7/00, F02F11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K3/10, F16J15/10, F02F7/00, F02F11/00,
C08L33/00-33/26, C08L83/00-83/16, C08L101/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-154370 A (KANEKA CORP.), 06 June, 2000 (06.06.00), Claims; Par. Nos. [0002], [0010] to [0011], [0017]; examples (Family: none)	1-10, 15-31 11-14
X Y	EP 1182215 A2 (KANEKA CORP.), 27 February, 2002 (27.02.02), Claims; examples & JP 2002-69121 A Claims; Par. No. [0126]; examples	1-10, 15-31 11-14
X Y	WO 01/059011 A1 (KANEKA CORP.), 16 August, 2001 (16.08.01), Claims; page 56, 4th line from the bottom to page 58, line 7 & EP 1277804 A1	1-10, 15-31 11-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
10 December, 2003 (10.12.03)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12716

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-154347 A (KANEKA CORP.), 06 June, 2000 (06.06.00), Claims; Par. Nos. [0011] to [0012], [0088]; examples (Family: none)	1-10, 15-31 11-14
X	JP 2000-154255 A (KANEKA CORP.), 06 June, 2000 (06.06.00), Claims; Par. Nos. [0010] to [0011], [0086]; examples (Family: none)	1-10, 15-31 11-14
X	JP 8-134360 A (KANEKA CORP.), 28 May, 1996 (28.05.96), Claims; Par. Nos. [0001] to [0011], [0086]; examples (Family: none)	1-10, 15-31 11-14
Y	JP 2001-325972 A (Three Bond Co., Ltd.), 22 November, 2001 (22.11.01), Claims (Family: none)	11-14
P,X	JP 2003-113288 A (KANEKA CORP.), 18 April, 2003 (18.04.03), Claims; Par. No. [0165]; examples (Family: none)	1-10, 15-31

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/12716

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C09K3/10, F16J15/10 // F02F7/00, F02F11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C09K3/10, F16J15/10, F02F7/00, F02F11/00
C08L33/00-33/26, C08L83/00-83/16, C08L101/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-154370 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000.06.06	1-10, 15-31
Y	特許請求の範囲、段落0002, 0010-0011, 0017、実施例 (ファミリーなし)	11-14
X	EP 1182215 A2 (KANEKA CORPORATION) 2002.02.27	1-10, 15-31
Y	特許請求の範囲、実施例 & JP 2002-69121 A 特許請求の範囲、段落0126、実施例	11-14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.12.03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

藤原 浩子

印

4V 9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C(続き)	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 01/059011 A1(鐘淵化学工業株式会社)2001.08.16	1-10, 15-31
Y	特許請求の範囲、第56頁下から第4行～第58頁第7行 & EP 1277804 A1	11-14
X	JP 2000-154347 A(鐘淵化学工業株式会社)2000.06.06	1-10, 15-31
Y	特許請求の範囲、段落0011-0012, 0088、実施例 (ファミリーなし)	11-14
X	JP 2000-154255 A(鐘淵化学工業株式会社)2000.06.06	1-10, 15-31
Y	特許請求の範囲、段落0010-0011, 0086、実施例 (ファミリーなし)	11-14
X	JP 8-134360 A(鐘淵化学工業株式会社)1996.05.28	1-10, 15-31
Y	特許請求の範囲、段落0001-0011, 0086、実施例 (ファミリーなし)	11-14
Y	JP 2001-325972 A(株式会社スリーポンド)2001.11.22 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	11-14
P, X	JP 2003-113288 A(鐘淵化学工業株式会社)2003.04.18 特許請求の範囲、段落0165、実施例 (ファミリーなし)	1-10, 15-31